

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 151/08, C08F 283/00, B05D 1/38	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/54266
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Dezember 1998 (03.12.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02952	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Mai 1998 (20.05.98)	
(30) Prioritätsdaten: 197 22 862.3 31. Mai 1997 (31.05.97) DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).	
(72) Erfinder; und	
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LETTMANN, Bernhard [DE/DE]; Heineweg 2, D-48317 Drensteinfurt (DE). BRÜGGERMANN, Hermann [DE/DE]; Hülsebrockstrasse 49, D-48165 Münster (DE). HARTUNG, Michael [DE/DE]; Zu den 3 Linden 1a, D-59590 Geseke (DE).	
(74) Anwalt: FITZNER, MÜNCH & JUNGBLUT; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).	

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A MULTI-COAT PAINT AND AN AQUEOUS VARNISH**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCHICHTIGEN LACKIERUNG UND WÄSSRIGER LACK**(57) Abstract**

The invention relates to an aqueous varnish, characterized in that it contains 5–95 wt. % (in relation to the overall bonding agent content) of a bonding agent constituent a) and 5–95 wt. % (in relation to the overall bonding agent content) of a bonding agent constituent b). The bonding agent constituent a) can be obtained by radical polymerization of an aqueous dispersion of a polyurethane resin with ethylenically unsaturated monomers and in the presence of a water-insoluble initiator. The bonding agent constituent b) can be obtained by polymerizing ethylenically unsaturated monomers in an organic solvent or in a mixture of organic solvents in the presence of a polyurethane resin and the bonding agent constituent b) thus obtained in transformed into an aqueous dispersion.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen wässrigen Lack. Der wässrige Lack ist dadurch gekennzeichnet, daß er 5–95 Gew.-% (bezogen auf den gesamten Bindemittelgehalt) einer Bindemittelkomponente a) und 5–95 Gew.-% (bezogen auf den gesamten Bindemittelgehalt) einer Bindemittelkomponente b) enthält. Die Bindemittelkomponente a) ist erhältlich durch radikalische Polymerisation einer wässrigen Dispersion eines Polyurethanharzes mit ethylenisch ungesättigten Monomeren und in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators. Die Bindemittelkomponente b) ist erhältlich, indem in einem organischen Lösemittel oder in einem Gemisch organischer Lösemittel ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart eines Polyurethanharzes polymerisiert werden und die so erhaltene Bindemittelkomponente b) in eine wässrige Dispersion überführt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung und wäßriger Lack

Die Erfindung betrifft einen wäßrigen Lack und die Verwendung eines solchen Lackes in einem Verfahren zur Herstellung zweischichtiger Lackierungen. - 10 Wäßrige Lacke werden insbesondere zur Herstellung von zweischichtigen Kraftfahrzeug-Decklackierungen des basecoat-clearcoat-Typs eingesetzt. Erfindungsgemäße Lacke sind dabei insbesondere die sogenannten basecoat- bzw. Basislacke. Die Qualität einer mit einem Verfahren zur Herstellung zweischichtiger Lackierungen erhältlichen Lackierung hängt ganz wesentlich von dem eingesetzten 15 wäßrigen Basislack ab.

In der EP-A-353 797 werden wäßrige Lacke beschrieben, die als Basislacke eingesetzt werden können. Die insofern bekannten Lacke enthalten als Bindemittel ein Polymer, das erhältlich ist, indem Acrylat und/oder Methacrylatmonomere in 20 Gegenwart eines anionischen Polyurethanharzes, das auch Vinylgruppen enthalten kann, einer durch wasserlösliche Initiatoren gestarteten Emulsionspolymerisation unterworfen werden. Wenn die in der EP-A-353 797 beschriebenen wäßrigen Lacke als Basislacke in dem oben angesprochenen Verfahren eingesetzt werden, werden zweischichtige Lackierungen erhalten, die eine unbefriedigende Stabilität gegenüber 25 kondensierter Feuchtigkeit aufweisen. Dieser Nachteil tritt insbesondere bei Reparatlackierungen, die nur bei Temperaturen von bis zu 80 °C ausgehärtet werden, zutage. Außerdem zeigen die in der EP-A-353 797 beschriebenen wäßrigen Lacke eine unbefriedigende Lagerstabilität, wenn sie ein Melaminharz als zusätzliche Bindemittelkomponente enthalten.

- 5 In der EP-A-297 576 wird ein Verfahren zur Herstellung von zweischichtigen Lackierungen der oben beschriebenen Art beschrieben, wobei als Basislack wäßrige Lacke eingesetzt werden, die eine wäßrige Dispersion eines Polymeren enthalten, die erhältlich ist, indem ethylenisch ungesättigte Monomere in einer wäßrigen Dispersion in Gegenwart eines harnstoffgruppenhaltigen Polyurethanharzes, das
- 10 keine Vinylgruppen enthält, polymerisiert werden. Wenn die in der EP-A-297 576 beschriebenen wäßrigen Lacke in dem vorstehend angesprochenen Verfahren zur Herstellung von zweischichtigen Lackierungen als Basislacke eingesetzt werden, dann werden zweischichtige Lackierungen erhalten, die hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber Kondenswasser verbessert bedürftig sind. Außerdem
- 15 werden bei den in der EP-A-297 576 beschriebenen wäßrigen Lacke oft mangelnde Lagerstabilität und auf Unverträglichkeiten zurück zu führende Störungen beobachtet, wenn Kombinationen aus verschiedenen Bindemitteln eingesetzt werden.
- 20 In der DE-A-40 10 176 wird ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung beschrieben, bei dem ein wäßriger Basislack eingesetzt wird, der als Bindemittel ein Polymer enthält, das erhältlich ist, indem in einem organischen Lösemittel ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart eines Polyurethanharzes, das polymerisierbare Doppelbindungen enthält, polymerisiert
- 25 werden und das so erhaltene Reaktionsprodukt in eine wäßrige Dispersion überführt wird. Wenn in dem in der DE-A-40 10 176 beschriebenen Verfahren metallpigmenthaltige Basislacke eingesetzt werden, werden zweischichtige Metalleffekt- lackierungen erhalten, die hinsichtlich ihres Metall- effektes verbessert bedürftig sind. Schließlich ist die Steinschlagfestigkeit noch weiter
- 30 verbessert.

5

Aus der Literaturstelle DE P 4339870.7 ist ein wäßriger Lack auf der Basis einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes bekannt, welches mit ethylenisch ungesättigten Monmeren in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators polymerisiert ist. Der insofern bekannte Lack eignet sich nur wenig zur Anreibung von Pigmenten aufgrund einer unzureichenden Scherstabilität.

Aus den Literaturstellen EP 522419 und EP 522420 ist die Polymerisation von Monomeren in Gegenwart von Polyurethan- dispersionen, die polymerisierbare Doppelbindungen ent- halten, bekannt. Gemäß dieser Literaturstellen wird bei der 15 Polymerisation mit wasserlöslichen Initiatoren gearbeitet, was zu einer unbefriedigenden Lagerstabilität von mit solchen Bindemitteln hergestellten Lacken führt. Die Polymerisation wird zudem in wäßriger Phase durchgeführt, was zu Bindemitteln führt, die vergleichsweise schlecht zur Anreibung von Pigmenten geeignet sind.

20

Das der Erfindung zugrundeliegende technische Problem besteht in der Bereitstellung eines neuen wäßrigen Lackes zur Herstellung von zweischichtigen Lackierungen der vorstehend angesprochenen Art, mit dem Lackierungen erhalten werden, die im Vergleich zum Stand der Technik verbesserte lacktechnische 25 Eigenschaften haben und insbesondere die oben beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht bzw. in vermindertem Ausmaß aufweisen.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch einen wäßrigen Lack gelöst, der 5 - 95 Gew.-% (bezogen auf den gesamten Bindemittelgehalt) einer 30 Bindemittelkomponente a) und 5 - 95 Gew.-% (bezogen auf den gesamten

5 Bindemittelgehalt) einer Bindemittelkomponente b) enthält, wobei die Bindemittelkomponente a) erhältlich ist, indem in einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 30.000 aufweist und im statistischen Mittel pro Molekül 0,05 bis 1,1 polymerisierbare Doppelbindungen enthält, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch
10 aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators oder einer Mischung aus wasserunlöslichen Initiatoren radikalisch polymerisiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Poly- urethanharz und dem ethylenisch ungesättigten Monomeren bzw. dem Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zwischen 1:10 und 10:1 liegt, und wobei die Bindemittel-
15 komponente b) erhältlich ist, indem in einem organischen Lösemittel oder in einem Gemisch organischer Lösemittel (A) ethylenisch ungesättigte Monomere oder ein Gemisch ethylenisch ungesättigter Monomere in Gegenwart (B) eines Polyurethanharzes, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 200 bis 30.000 aufweist und das im statistischen Mittel pro Molekül 0,05 bis 1,1 polymerisierbare
20 Doppelbindungen enthält, polymerisiert werden und die so erhaltene Bindemittelkomponente b) in eine wäßrige Dispersion überführt wird. - Neben den Bindemittelkomponenten a) und b) können noch weitere Bindemittelkomponenten in dem Lack enthalten sein. Insbesondere können zusätzlich noch Vernetzungsmittel wie beispielsweise Melaminharze enthalten sein. Der wäßrige Lack wird durch
25 Mischen der beiden (wässrigen) Bindemittelkomponenten a) und b), ggf. mit weiteren üblichen Zusatzstoffen oder Hilfsstoffen sowie eines Vernetzungsmittels, und anschließendes homogenes Verühren oder dergleichen hergestellt.

Die Grundkonzeption der Erfindung besteht demnach in der Kombination zweier an
30 sich aus dem Stand der Technik bekannter Bindemittel. Überraschenderweise zeigt

- 5 eine solche Kombination dieser an sich als Einzelkomponenten entwickelten und eingesetzten Bindemittel in einem Lack einen beachtlichen synergistischen Effekt hinsichtlich der lacktechnischen Eigenschaften einer mit einem erfindungsgemäßen Lackes hergestellten Lackierung. Es hat sich nämlich gezeigt, daß eine solche erfindungsgemäße Lackierung im Vergleich mit dem Stand der Technik 10 insbesondere eine ausgezeichnete Steinschlagfestigkeit aufweist. Die vorteilhaften lacktechnischen Eigenschaften beziehen sich dabei sowohl auf Serienlackierungen (Erstlackierungen) als auch auf Reparatlackierungen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß 15 das Polyurethanharz der Bindemittelkomponente a) Acrylat-, Methacrylat- und/oder Allylethergruppen als polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Gruppen enthält. Vorteilhaft ist es, wenn das Polyurethanharz der Bindemittelkomponente a) anionisch ist und eine Säurezahl von 20 bis 60 aufweist. Als ethylenisch ungesättigte Monomere der Bindemittelkomponente a) wird 20 vorzugsweise ein Gemisch aus (i) 40 bis 100 Gew.-% eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure, der weder Hydroxyl- noch Carboxylgruppen enthält oder eines Gemisches aus solchen Estern, (ii) 0 bis 30 Gew.-% eines mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen 25 Monomeren, (iii) 0 bis 10 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe im Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, (iv) 0 bis 50 Gew.-% eines von (i), (ii) und (iii) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und (v) 0 bis 5 Gew.-% eines ethylenisch polyungesättigten

- 5 Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, eingesetzt, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (i), (ii), (iii), (iv) und (v) stets 100 Gew.-% ergibt.

Hinsichtlich der Bindemittelkomponente b) sind folgende Weiterbildungen zweckmäßig und/oder vorteilhaft. Das aus (A) und (B) hergestellte Polymer der 10 Bindemittelkomponente b) kann eine Säurezahl von 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 40, besonders bevorzugt 15 bis 30, eine Hydroxylzahl von 0 bis 100, vorzugsweise 20 bis 80 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 2000 bis 20.000, vorzugsweise 5000 bis 12.000 aufweisen. Das aus (A) und (B) hergestellte Polymer der Bindemittelkomponente b) weist vorteilhafterweise einen 15 Polymolekularitätsindex $Q = M_W : M_n$ von 5 bis 90, bevorzugt 10 bis 30 auf. Das Polymer der Bindemittelkomponente b) ist erhältlich, indem die Komponenten (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1, vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1, besonders bevorzugt 1 : 1 eingesetzt werden. Als Komponente (B) der Bindemittelkomponente b) kann ein Polyurethanharz eingesetzt werden, das 20 polymerisierbare Doppelbindungen enthält, die durch Einbau von Verbindungen, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung mindestens noch zwei gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten, in die Moleküle des Polyurethanharzes eingeführt worden sind. Im einzelnen kann als Komponente (B) der Bindemittelkomponente b) ein Polyurethanharz eingesetzt werden, das Allylethergruppen, 25 insbesondere Trimethylolpropanmonoallyl-ether, als polymerisierbare Doppelbindungen enthält. Weiterhin bevorzugt ist es, wenn das Polymer der Bindemittelkomponente b) erhältlich ist, indem als Komponente (B) ein Polyurethanharz eingesetzt wird, das eine Säurezahl von 0 bis 2,0 aufweist. Im einzelnen ist es wünschenswert, wenn das Polymer der Bindemittelkomponente b) 30 erhältlich ist, indem als Komponente (B) ein Polyurethanharz eingesetzt wird, das

- 5 ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 5000 aufweist und im statistischen Mittel pro Molekül 0,2 bis 0,9, bevorzugt 0,3 bis 0,7, polymerisierbare Doppel- bindungen enthält.

10 Ein erfindungsgemäßer wäßriger Lack enthält in der Regel Pigmente, insbesondere Uni-Farbpigmente. Es versteht sich, daß aber auch Effektpigmente wie Metallpigmente und/oder Micapigmente zusätzlich eingebaut sein können. Grundsätzlich kann ein erfindungsgemäßer Lack jedoch auch als Klar- lack formuliert und somit zum Auftrag auf einen pigmentierten Basislack bestimmt sein.

- 15 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung eines erfindungsgemäßen wäßrigen Lackes als pigmentierter Basislack in einem Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung auf einer Substratoberfläche, wobei (1) der Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird, (2) aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Basislack ein Polymerfilm gebildet wird, (3) auf der so erhaltenen Basislackschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend (4) die Basislackschicht zusammen mit der Decklackschicht eingebrannt wird, sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen Lackes zur Lackierung von Kraftfahrzeug-Karosserien oder Kraftfahr- zeug-Karosserieteilen.

- 25 Folgend wird im einzelnen die Herstellung der Bindemittelkomponente a) beschrieben. Die wäßrige Dispersion des dafür benötigten Polyurethanharzes ist herstellbar, indem aus (a1) einem Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder einem Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen und (a2) einem Polyisocyanat oder 30 einem Gemisch aus Polyisocyanaten, gegebenenfalls zusammen mit einem

- 5 Monoisocyanat oder einem Gemisch aus Monoisocyanaten und (a3) einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen oder (a4) einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe und mindestens eine 10 Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül aufweist, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen oder (a5) einer Mischung aus den Komponenten (a3) und (a4) und (a6) gegebenenfalls einer Verbindung, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung mindestens noch eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe enthält oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen und (a7) gegebenenfalls 15 einer Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden organischen Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 399 oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen, ein Polyurethanharz, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 30.000, vorzugsweise 1500 bis 20.000 aufweist und im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1, vorzugsweise 0,2 bis 0,9 polymerisierbare Doppelbindungen 20 enthält, hergestellt und in Wasser dispergiert wird.

Das Polyurethanharz für die Bindemittelkomponente a) kann sowohl in Substanz als auch in organischen Lösemitteln hergestellt werden.

- 25 Das Polyurethanharz für die Bindemittelkomponente a) kann durch gleichzeitige Umsetzung aller Ausgangsverbindungen hergestellt werden. In vielen Fällen ist es jedoch zweckmäßig, das Polyurethanharz stufenweise herzustellen. So ist es zum Beispiel möglich, aus den Komponenten (a1) und (a2) ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer herzustellen, das dann mit der Komponente (a3) oder (a4) oder (a5) 30 weiter umgesetzt wird. Weiter ist es möglich, aus den Komponenten (a1) und (a2)

- 5 und (a3) oder (a4) oder (a5) und gegebenenfalls (a6) ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer herzustellen, das dann mit der Komponente (a7) zu einem höhermolekularen Polyurethanharz umgesetzt werden kann. Die Umsetzung mit der Komponente (a7) kann in Substanz oder - wie beispielsweise in der EP-A-297 576 beschrieben - in Wasser durchgeführt werden. In den Fällen, in denen als
10 Komponente (a6) eine Verbindung eingesetzt wird, die nur eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, kann in einer ersten Stufe aus (a2) und (a6) ein isocyanatgruppenhaltiges Vorprodukt hergestellt werden, das anschließend mit den weiteren Komponenten weiter umgesetzt werden kann.
- 15 Die Umsetzung der Komponenten (a1) bis (a7) kann auch in Gegenwart von Katalysatoren, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat und tertiären Aminen durchgeführt werden.

Die einzusetzenden Mengen an Komponente (a1), (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und
20 (a7) ergeben sich aus dem anzustreben- den zahlenmittleren Molekulargewicht und der anzustrebenden Säurezahl. Die polymerisierbaren Doppelbindungen können durch Einsatz von polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende (a1) Komponenten und/oder polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende (a2) Komponenten und/oder die Komponente (a6) in die Polyurethanmoleküle eingeführt
25 werden. Es ist bevorzugt, die polymerisierbaren Doppelbindungen über die Komponente (a6) einzuführen. Außerdem ist es bevorzugt, Acrylat-, Methacrylat oder Allylethergruppen als polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Gruppen in die Polyurethanharzmoleküle einzuführen.

10

- 5 Als Komponente (a1) können gesättigte und ungesättigte Polyester- und/oder Polyetherpolyole, insbesondere Polyester- und/oder Polyetherdiole mit einem zahlenmit- tleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 eingesetzt werden. Geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel $H(-O-(CHR^1)_n-)$ _mOH, wobei R^1 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter 10 Alkylrest ist, $n = 2$ bis 6, bevorzugt 3 bis 4 und $m = 2$ bis 100, bevorzugt 5 bis 50 ist. Als Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. 15 Die bevorzugten Polyetherdiole sind Poly(oxypropylen) glykole im Molmassenbereich M_n von 400 bis 3000.

Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer 20 Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyetherpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäure mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden. Die Dicarbonsäuren und Diole können lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren oder Diole sein.

25

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie Ethylen- glykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und anderen Diolen, wie Dimethylolcyclohexan. Es können jedoch auch kleine Mengen an Polyolen, wie 30 Trimethylolpropan, Glycerin und Pentaerythrit zugesetzt werden. Die

11

5 Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 44, bevorzugt 4 bis 36 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säuren sind beispielsweise o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydraphthalsäure, Cyclohexanddicarbon- säure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, 10 Sebazinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und/oder dimerisierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen beispielsweise 15 Trimellithsäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren anwesend sein.

Es können auch Polyesterdiole eingesetzt werden, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart 20 von endständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $(-\text{CO}-(\text{CHR}^2)_n-\text{CH}_2-\text{O})$ aus. Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^2 = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür 25 sind Hydroxycapronsäure, Hydroxy- buttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearin- säure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte epsilon-Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R^2 -Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie 30

12

- 5 Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylen diamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiol, die durch Reaktion von beispielsweise epsilon-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt
10 werden.

Wenn über die Komponente (a1) polymerisierbare Doppelbindungen in die Polyurethannmoleküle eingeführt werden sollen, dann müssen (a1) Komponenten eingesetzt werden, die polymerisierbare Doppelbindungen enthalten. Als Beispiele 15 für solche (a1) Komponenten werden Polyesterpolyole, vorzugsweise Polyesterdiol genannt, die unter Verwendung von polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Polyolen oder Polycarbonsäuren, vorzugsweise polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Polyolen hergestellt worden sind. Als Beispiele für polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Polyole werden genannt:
20 Trimethylolpropanmono- allylether, Glycerinmonoallylether, Pentaerythritmono- und Pentaerythritdiallylether.

Als Komponente (a2) können aliphatische und/oder cyclo- aliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für aromatische 25 Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat genannt.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben 30 (cyclo)aliphatische Polyisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung.

13

5 Beispiele für cyclo- aliphatische Polyisocyanate sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat sowie die Hydrierungsprodukte der aromatischen Diisocyanate wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandi isocyanat. Aliphatische Diisocyanate sind Verbindungen der Formel $OCN-(CR^3_2)_r-NCO$, worin r eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere 6 bis 8 ist und R^3 , das gleich oder verschieden sein kann, Wasserstoff oder einen niedrigen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen darstellt. Beispiele hierfür sind Trimethylendi- isocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiiso- cyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Als weiteres Beispiel für ein aliphatisches Diisocyanat wird Tetramethylxyloldiisocyanat genannt.

20 Besonders bevorzugt werden als Diisocyanate Hexamethylendi- isocyanat, Isophorondiisocyanat, Tetramethylxyloldiiso- cyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat eingesetzt.

25 Die Komponente (a2) muß hinsichtlich der Funktionalität der Polyisocyanate so zusammengesetzt sein, daß kein vernetztes Polyurethanharz erhalten wird. Die Komponente (a2) kann neben Diisocyanaten auch einen Anteil an Polyisocyanaten mit Funktionalitäten über zwei - wie z.B. Triisocyanate - enthalten.

30 Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit Polyolen oder Polyaminen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Biuret von Hexamethylendiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des

14

- 5 Hexamethylendiisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenabbrechenden Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, 1-(1-isocyanato-1-methylethyl)-3- (1-methylethenyl) Benzol und Stearylisocyanat .

10

- Um das in Rede stehende Polyurethanharz in Wasser stabil dispergieren zu können, muß es hydrophile Gruppen enthalten. Diese hydrophilen Gruppen werden durch die Komponente (a3) oder die Komponente (a4) oder die Komponente (a5) in das Polyurethanharz eingeführt. Die zur Anionenbildung befähigten Gruppen der 15 Komponente (a3) werden vor oder während der Dispergierung des Polyurethanharzes in Wasser mit einer Base, vorzugsweise einem tertiären Amin, wie z.B. Dimethylethanolamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin oder auch Aminomethylpropanol neutralisiert, so daß das Polyurethanharz nach der Neutralisation anionische Gruppen enthält. In dem Falle, in dem ausschließlich die 20 Komponente (a3) als hydrophile Gruppen liefernde Komponente eingesetzt wird, wird die Komponente (a3) in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Polyurethanharz eine Säurezahl von 15 bis 80, vorzugsweise 20 bis 60, aufweist. In dem Fall, in dem ausschließlich die Komponente (a4) als hydrophile Gruppen liefernde Komponente eingesetzt wird, wird die Komponente (a4) in einer solchen 25 Menge eingesetzt, daß das Polyurethanharz 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew. % Oxyalkylengruppen enthält, wobei evtl. durch die Komponente (a1) eingeführte Oxyalkylengruppen mit einzurechnen sind. In dem Fall, in dem die Komponente (a5) als hydrophile Gruppe liefernde Komponente eingesetzt wird, liegen die einzusetzenden Mengen an Komponente (a3) und (a4) entsprechend dem 30 Mischungsverhältnis zwischen den oben angegebenen Werten für die Fälle, in

15

5 denen die Komponente (a3) bzw. (a4) als alleiniger Lieferant für hydrophile Gruppen eingesetzt werden. Im übrigen kann der Fachmann die Mengen an einzusetzender Komponente (a3), (a4) oder (a5) problemlos durch einfache Routineversuche ermitteln. Er muß lediglich mittels einfacher Reihenversuche prüfen, wie hoch der Anteil an hydrophilen Gruppen mindestens sein muß, um eine
10 stabile wäßrige Polyurethanharzdispersion zu erhalten. Er kann selbstverständlich auch noch allgemein übliche Dispergierhilfsmittel, wie z.B. Emulgatoren mitverwenden, um die Polyurethanharzdispersionen zu stabilisieren. Die Mitverwendung von Dispergierhilfsmitteln ist jedoch nicht bevorzugt, weil dadurch im allgemeinen die Feuchtigkeits-empfindlichkeit der erhaltenen Lackierungen
15 erhöht wird.

Als Komponente (a3) werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Iso- cyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen, sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Geeignete zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, wobei Carboxylgruppen bevorzugt sind. Als Komponente (a3) können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am a-ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, 20 eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkyolgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für die Komponente (a3) sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoësäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind 25 die a,a-Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel $R^4-C(CH_2OH)_2COOH$,

- 16
- 5 wobei R^4 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht.

- Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylol-essigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise a,W-Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoësäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diaminodiphenylethersulfonsäure.
- 15 Mit Hilfe der Komponente (a4) können Poly(oxyalkylen)-gruppen als nichtionische stabilisierende Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Als Komponente (a4) können beispielsweise eingesetzt werden: Alkoxy poly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel $R' O - (-CH_2 - CHR'' - O -)_n H$, in der R' für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R'' für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und n für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht.

- Die Komponente (a6) dient zur Einführung von polymerisierbaren Doppelbindungen in die Polyurethanharzmoleküle. Es ist bevorzugt, als Komponente (a6) eine Verbindung einzusetzen, die mindestens eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe und eine polymerisierbare Doppelbindung enthält. Besonders bevorzugt werden als Komponente (a6) Verbindungen eingesetzt, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung noch zwei gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten. Als Beispiele für gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen werden -OH, -SH, >NH und -NH₂-Gruppen genannt, wobei -OH, >NH

- 5 eingesetzt werden. Die Polyole werden im allgemeinen in Mengen von bis zu 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Menge an Komponente (a1) und (a7) eingesetzt.

Als Komponente (a7) können auch Di- und/oder Polyamine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden. Polyamine sind im wesentlichen Alkylen-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei Aminogruppen.

15 Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendi-amin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamine,

20 Aminoethylethanolamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5- trimethylcyclohexan. Es können auch Polyamine als Komponente (a7) eingesetzt werden., die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesem Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind

25 Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin wird Ethylhexylamin genannt.

Als ethylenisch ungesättigte Monomere werden im Rahmen der Bindemittelkomponente a) vorzugsweise Mischungen eingesetzt, die aus 40 bis 100, 30 vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% der Komponente (i), 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis

5 25 Gew.-% der Komponente (ii), 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0 Gew.-% der Komponente (iii) und 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.% der Komponente (iv) sowie 0 bis 5, vorzugsweise 0 Gew.% der Komponente (v), wobei die Summe der Gewichtsanteile von (i), (ii), (iii), (iv) und (v) stets 100 Gew.% ergibt.

10

Als Komponente (i) können z.B. eingesetzt werden:

Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat oder Gemische aus diesen Monomeren.

15 Als Komponente (ii) können z.B. eingesetzt werden:

Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure. Diese Ester können sich von einem 20 Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden. Als Komponente (ii) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkyl- Gruppe bis zu 6 Kohlenstoffatome enthält, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern eingesetzt. Als Beispiele für derartige 25 Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat genannt. Entsprechende Ester von anderen ungesättigten Säuren, wie z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnlichen Säuren mit bis zu etwa 30 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül können auch eingesetzt werden.

Als Komponente (iii) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure 10 genannt.

Als Komponente (iv) können z.B. eingesetzt werden:
vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, a-Alkylstyrol und Vinyltoluol, 15 Acryl- und Methacrylamid und Acryl- und Methacrylnitril oder Gemische aus diesen Monomeren.

Als Komponenten (v) können Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens zwei radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen im Molekül enthalten. Als Beispiele werden genannt: Divinylbenzol, p-Methyldivinylbenzol, o-Nonyldivinylbenzol, Ethandioldi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi-(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, 20 Pentaerythritdi(meth)acrylat, Allylmethacrylat, Diallylphthalat, Butandioldivinylether, Divinylethylenharnstoff, Divinylpropylenharnstoff, Maleinsäurediallylester usw.

Als wasserunlösliche Initiatoren können beispielsweise wasserunlösliche Azoverbindungen und wasserunlösliche Peroxyverbindungen eingesetzt werden. Als Beispiele für wasserunlösliche Azoverbindungen werden 2,2-Azo-bis(isobutyronitril), 2,2'-Azo-bis-(isovalero-nitril), 1-1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonitril) und 2,2'-Azo-bis-(2,4-dimethylvaleronitril) genannt. Als 30

21

5 Beispiele für wasserunlösliche Peroxyverbindungen werden t-Amylperoxyethylhexanoat, t-Butylperoxyethylhexanoat, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und 1,1-Dimethyl-3-hydroxybutyl-(1)-peroxyethylhexanoat genannt.

10 Es können selbstverständlich auch Polymerisationsregler zugesetzt werden.

Die Polymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers bzw. der Mischung aus ethylenisch ungesättigten Monomeren der Bindemittelkomponente a) kann durchgeführt werden, indem das ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. die 15 Mischung aus ethylenisch ungesättigten Monomeren der wässrigen Polyurethanharzdispersion langsam zugesetzt werden. Dabei ist es möglich, sowohl die gesamte Menge der Monomeren auf einmal zuzugeben als auch nur einen Teil vorzulegen und den Rest im Verlauf der Reaktion nachzudosieren. Die zu polymerisierenden Monomere können jedoch auch mit Hilfe eines Teils der 20 Polyurethanharz- dispersion und Wasser in eine Präemulsion gebracht werden, die dann langsam der Vorlage zugesetzt wird. Die Zulaufzeit der zu polymerisierenden Monomere beträgt im allgemeinen 2-8, vorzugsweise etwa 3-4 Stunden. Die wasserunlöslichen Initiatoren können der Vorlage zugesetzt werden oder zusammen mit den Monomeren zugetropft werden. Sie können auch anteilsweise der Vorlage 25 zugegeben werden, die einen Teil der Monomeren enthält. Der Rest an Initiator wird dann mit den restlichen Monomeren zudosiert. Die Reaktions- temperatur ergibt sich aus der Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators bzw. Initiatorgemisches und kann gegebenenfalls durch geeignete organische Redoxsysteme herabgesetzt werden. Die Polymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers bzw. der 30 Mischung aus ethylenisch ungesättigten Monomeren erfolgt im allgemeinen bei

22

- 5 einer Temperatur von 30 bis 100°C, insbesondere bei einer Temperatur von 60 bis 95°C. Wenn bei Überdruck gearbeitet wird, können die Reaktionstemperaturen über 100°C ansteigen.

Das ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. das Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren ist so auszuwählen, daß die auf die oben beschriebene Art und Weise erhaltenen Bindemittelkomponente a) eine Hydroxylzahl von 0 - 100, vorzugsweise 0 - 80 und eine Säurezahl von 10 - 40, vorzugsweise 15 - 30 aufweisen.

- 10 15 Im folgenden wird nunmehr die Bindemittelkomponente b) im Detail beschrieben. Zur deren Herstellung wird zunächst in einem ersten Schritt nach gut bekannten Methoden der Polyurethanchemie ein Polyurethanharz (B) hergestellt.

Das Polyurethanharz (B) wird aus folgenden Komponenten hergestellt: (b1) ein 20 Polyester- und/oder Polyethenpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen (b2) ein Polyisocyanat oder ein Gemisch aus Polyisocyanaten (b3) gegebenenfalls eine Verbindung, die neben einer polymenisierbaren Doppelbindung mindestens noch eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe enthält oder ein 25 Gemisch aus solchen Verbindungen (b4) gegebenenfalls eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen (b5) gegebenenfalls eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe und mindestens eine 30 Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen

23

- 5 Verbindungen und gegebenen- falls (b6) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 600, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen.

Das Polyurethanharz (B) soll ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 200 bis 10 30.000, vorzugsweise 1000 bis 5000 aufweisen und im statistischen Mittel pro Molekül 0,05 bis 1,1, vorzugsweise 0,2 bis 0,9, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 polymerisierbare Doppelbindungen enthalten. Es ist bevorzugt, daß das Polyuretharharz (B) eine Säurezahl von 0 bis 2,0 aufweist. Das Molekulargewicht kann - wie dem Fachmann bekannt - insbesondere durch das Mengenverhältnis und 15 die Funktionalität der eingesetzten Ausgangsverbindungen (b1) bis (b6) gesteuert werden.

Das Polyurethanharze (B) kann sowohl in Substanz als auch in organischen Lösemitteln hergestellt werden.

20 Ein Polyurethanharz (B) kann durch gleichzeitige Umsetzung allen Ausgangsverbindungen hergestellt werden. In vielen Fällen ist es jedoch zweckmäßig, das Polyurethanharz (B) stufenweise herzustellen. So ist es zum Beispiel möglich, aus den Komponenten (b1) und (b2) ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer herzustellen, das dann mit der Komponente (b3) weiter umgesetzt wird. Weiter ist es möglich, aus den Komponenten (b1), (b2), (b3) und 25 gegebenenfalls (b4) und (b5) ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer herzustellen, das dann mit der Komponente (f) zu höhermolekularen Polyurethanen umgesetzt werden kann. In den Fällen, in denen als Komponente (b3) eine Verbindung 30 eingesetzt wird, die nur eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält,

5 kann in einer ersten Stufe aus (b2) und (b3) ein isocyanatgruppenhaltiges Vorprodukt hergestellt werden, das anschließend mit den weiteren Komponenten weiter umgesetzt werden kann.²⁴

10 Die Umsetzung den Komponenten (b1) bis (b6) wird zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren wie z.B. Dibutylzinnlilaunat, Dibutylzinnmaleat, 15 tertiäre Amine usw. durchgeführt.

15 Die einzusetzenden Mengen an Komponente (b1), (b2), (b3), (b4), (b5) und (b6) ergeben sich aus dem anzustrebenden zahlenmittleren Molekulargewicht und der anzustrebenden Säurezahl. Die polymerisierbaren Doppelbindungen können durch Einsatz von polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende (b1) Komponenten und/oder die Komponente (b3) in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Es ist bevorzugt, die polymerisierbaren Doppelbindungen über die Komponente (b3) einzuführen.

20 Als Komponente (b1) können die Verbindungen, wie zu der Komponente (a1) des Polyurethanharzes der Bindemittel- komponente a) erläutert eingesetzt werden. Alle zur Komponente (a1) getroffenen Ausführungen gelten entsprechend. Gleiches gilt für die Komponente (b2) im Verhältnis zur Komponente (a2), für die Komponente 25 (b3) im Verhältnis zur Komponente (a6), für die Komponente (b4) im Verhältnis zur Komponente (a3), für die Komponente (b5) im Verhältnis zur Komponente (a4) und für die Komponente (b6) im Verhältnis zur Komponente (a7).

30 Auch die in der Bindemittelkomponente b) einsetzbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren (A) entsprechen qualitativ jenen wie zur Bindemittelkomponente a)

- 5 beschrieben. Im einzelnen sind jedoch andere Mengenverhältnisse bevorzugt. Bevorzugt werden im Falle der Bindemittelkomponente b) Mischungen eingesetzt, wobei die Komponente (i) in einer Menge von 40 bis 100, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%, die Komponente (ii) in einer Menge von 0 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-%, die Komponente (iii) in einer Menge von 0 bis 30, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, die Komponente (iv) in einer Menge von 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% und die Komponente (v) in einer Menge von 0 bis 5, vorzugsweise 0 Gew.-%, eingesetzt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (i) bis (v) stets 100 Gew.-% ergibt.
- 10 15 In Hinblick auf die Komponente (v) wird bei der Bindemittelkomponente b) der Einsatz von difunktionellen ungesättigten Monomeren wie Butandioldiacrylat oder Hexandioldiacrylat bevorzugt. Bei Verwendung von Glycidylmethacrylat und Methacrylsäure entsteht das entsprechende Glycerindimethacrylat automatisch bei der Polymerisation. Die Art und Menge an polyungesättigten Monomeren ist mit 20 den Reaktionsbedingungen (Katalysatoren, Reaktionstemperatur, Lösemittel) sorgfältig abzustimmen, um keine Gelierung zu erhalten. Die zugesetzte Menge an polyungesättigten Monomeren dient dazu, ohne Gelbildung die mittlere Molmasse anzuheben. Bevorzugt ist es jedoch, kein polyungesättigtes Monomeres zuzusetzen.
- 25 30 Eine Bindemittelkomponente b) wird hergestellt, indem eine Lösung des Polyurethanharzes (B) in einem organischen Lösemittel bzw. einem organischen Lösemittelgemisch bereitgestellt wird und in dieser Lösung ethylenisch ungesättigte Monomere oder ein Gemisch ethylenisch ungesättigter Monomere in einer radikalischen Polymerisation polymerisiert werden und das so erhaltene Reaktionsprodukt in eine wässrige Dispersion überführt wird. Es ist bevorzugt,

- 5 wasser-mischbare organische Lösemittel einzusetzen. Als Beispiele für brauchbare Lösemittel werden Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykol- monoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylen- glykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldiethylether,
- 10 Diethylenglykolmonobutylether und 3-Methyl-3-methoxybutanol oder Mischungen aus diesen Lösemitteln genannt. Bevorzugt werden Ketone, wie z.B. Aceton, Methylethykleton, Diethylketon und Methylisobutylketon.

Die radikalische Polymerisation wird bei Temperaturen von 80 bis 160°C, 15 vorzugsweise 100 bis 160°C in den oben genannten organischen Lösemitteln bzw. Lösemittelgemischen durchgeführt. Als Beispiele für brauchbare Polymerisationsinitiatoren werden freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. Benzoylperoxid, Azobisisobutyronitril und Butylperoxyethylhexanoat genannt. Bei der Polymerisation kommt es auch zu Ppropfungsreaktionen zwischen dem 20 Polyurethanharz (B) und der Komponente (A).

Die erfindungsgemäß eingesetzten, aus (A) und (B) hergestellten Polymere müssen zur Anionenbildung befähigte Gruppen enthalten, die vor oder während der Überführung der Polymere aus dem organischen Lösemittel bzw. Lösemittel- 25 gemisch in Wasser neutralisiert werden und die Bildung stabiler wässriger Dispersionen ermöglichen. Die in Rede stehenden Polymere können neben den zur Anionenbildung befähigten Gruppen auch noch nichtionische stabilisierende Gruppen wie z.B. Poly(oxyalkylen) gruppen, insbesondere Poly(oxyethylen)- und/oder Poly(oxypropylen)- und/oder Poly(oxyethylen)(oxypropylen)gruppen 30 enthalten.

Die Menge der eingesetzten, zur Anionenbildung befähigten Gruppen soll so hoch sein, daß die Polymere der Bindemittelkomponente b) eine Säurezahl von 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 40, besonders bevorzugt 15 bis 30 aufweisen. Die Einführung der zur Anionenbildung befähigten Gruppen in die in Rede stehenden 10 Polymere kann beispielsweise über die Komponenten (b4) und (iii) erfolgen. Die zur Anionenbildung befähigten Gruppen können ausschließlich in der Komponente (A) oder ausschließlich in der Komponente (B) oder sowohl in der Komponente (A) als auch in der Komponente (B) enthalten sein. Es ist bevorzugt, daß 50 bis 100, vorzugsweise 70 bis 100, besonders bevorzugt 100% der zur Anionenbildung 15 befähigten Gruppen in der Komponente (A) enthalten sind.

Die Einführung von Poly(oxyalkylen)gruppen in die Polymere der Bindemittelkomponente b) kann über die Komponente (b5) oder über ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Poly(oxyalkylen)gruppe enthalten 20 (z.B. Poly-(oxyethylen)(meth)acrylate) erfolgen. Die Polymere sollten keine übermäßigen Mengen an Poly(oxyalkylen)gruppen enthalten, weil sonst die Feuchtigkeitsbeständigkeit der Lackfilme herabgesetzt werden kann. Der Gehalt an Poly(oxyalkylen)gruppen kann bei 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des aus (A) und (B) hergestellten Polymers) liegen.

Die eingesetzten, aus (A) und (B) hergestellten Polymere sollten vorzugsweise keine nichtionischen stabilisierenden Gruppen enthalten.

Die aus (A) und (B) hergestellten Polymere sollen vorzugsweise eine Hydroxylzahl 30 von 0 bis 100, besonders bevorzugt 20 bis 80 aufweisen. Das zahlenmittlere

- 5 Molekulargewicht der Polymere soll vorzugsweise 2000 bis 20.000, besonders bevorzugt 5000 bis 12.000 betragen.

10 Besonders bevorzugte Polymere sind die aus (A) und (B) hergestellten Polymere, die einen Polymolekularitätsindex Q von 5 bis 90, vorzugsweise 10 bis 30 aufweisen. Der Polymolekularitätsindex ist der Quotient $M_w : M_n$, wobei M_w für das gewichtsmittlere und M_n für das zahlenmittlere Molekulargewicht stehen.

15 Der Polymolekularitätsindex kann beispielsweise durch gezielten Einsatz von Reglern und die Art der eingesetzten Lösemittel beeinflußt werden. Außerdem wird Q durch den in der Komponente (B) enthaltenen Gehalt an polymerisierbaren Doppelbindungen beeinflußt. Q wird größer, je kleiner die Menge an eingesetztem Regler und die Menge an eingesetzten Lösemitteln, die als Regler fungieren können, ist. Je geringer der Gehalt an polymerisierbaren Doppelbindungen in der Komponente (B) ist, desto größer wird Q . Q kann bestimmt werden durch 20 Gelpermeationschromatographie unter Verwendung eines Polystyrolstandards.

Nach Beendigung der Polymerisation der Komponente (A) wird das erhaltene Polymer zumindest teilweise neutralisiert und in Wasser dispergiert.

25 Zur Neutralisation können sowohl organische Basen als auch anorganische Basen, wie Ammoniak und Hydrazin, verwendet werden. Vorzugsweise werden primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie z.B. Ethylamin, Propylamin, Dimethylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Morpholin, Piperidin und Triethanolamin verwendet. Besonders bevorzugt werden tertiäre Amine als

29

- 5 Neutralisationsmittel eingesetzt, insbesondere Dimethylethanolamin, Triethylamin, Tripropyl- amin und Tributylamin oder auch Aminomethylpropanol.

Aus den erhaltenen wäßrigen Bindemitteldispersionen der Bindemittelkomponente b) kann gegebenenfalls ein Teil oder vorzugsweise das gesamte organische 10 Lösemittel abdestilliert werden. Die Bindemitteldispersionen b) enthalten Polymerteilchen, deren mittlere Teilchengröße zwischen 10 und 500 nm, vorzugsweise zwischen 60 bis 150 nm liegt (Meßmethode: Laserlichtstreuung, Meßgerät: Malvern Autosizer 2 C).

15 Aus einer erfindungsgemäßen Bindemitteldispersion mit den Bindemittelkomponenten a) und b) können nach allgemein gut bekannten Methoden wäßrige Lacke, insbesondere wäßrige Uni- und wäßrige Metallic-Basislacke hergestellt werden. Die Basislacke sind auch für Reparaturzwecke verwendbar und können sowohl mit wäßrigen als auch mit konventionellen Klarlacken, Pulverlacken 20 und Pulverslurrylacken überlackiert werden.

25 Erfindungsgemäße Lacke können neben den Bindemittel- komponenten a) und b) noch weitere verträgliche wasserverdünnbare Kunstharze, wie z.B. Aminoplastharze, Polyurethanharze, Polyacrylatharze, Polyester und Polyether enthalten.

30 Erfindungsgemäße Lacke enthalten vorzugsweise 5 bis 90, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-% an Bindemittel- komponente a) plus Bindemittelkomponente b), wobei die Gewichtsprozentangaben auf den Gesamtfeststoffgehalt der Basislacke bezogen sind.

- Als Pigmente können erfindungsgemäße Basislacke farbgebende Pigmente auf anorganischer Basis, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxid, Ruß usw., farbgebende Pigmente auf organischer Basis sowie übliche Metallpigmente (z.B. handelsübliche Aluminiumbronzen, Edelstahlbronzen...) und nicht metallische Effektpigmente 10 (z.B. Perlglanz bzw. Interferenzpigmente) enthalten. Die Pigmentierungshöhe liegt in üblichen Bereichen. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittels b) besteht darin, daß es auch als Anreibeharz eingesetzt werden kann und sehr stabile Pigmentpasten liefert.
- 15 Weiterhin können erfindungsgemäßen Lacken vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie z.B. in der EP-A-0038127 offenbart sind, und/oder übliche anorganische oder organische Additive zugesetzt werden. So wirken als Verdicker beispielsweise anorganische Schichtsilikate, wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose sowie 20 synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acryl-amid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäure-anhydrid-copolymere und ihre Derivate oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate sowie carboxylgruppenhaltige Polyacrylat- 25 Copolymere mit einer Säurezahl von 60 bis 780, bevorzugt 200 bis 500.

Erfindungsgemäße Basislacke weisen im allgemeinen einen Festkörpergehalt von etwa 15 bis 50 Gew.-% auf. Der Festkörpergehalt variiert mit dem Verwendungszweck der Beschichtungszusammensetzungen. Für Metalliclacke liegt 30 er beispielsweise bevorzugt bei 17 bis 25 Gew.-%. Für unifarbige Lacke liegt er

31

5 höher, beispielsweise bei 30 bis 45 Gew.- %. Die erfindungsgemäßen Lacke können zusätzlich übliche organische Lösemittel enthalten. Deren Anteil wird möglichst gering gehalten. Er liegt beispielsweise unter 15 Gew.- %.

10 Erfindungsgemäße Lacke werden im allgemeinen auf einen pH-Wert zwischen 6,5 und 9,0 eingestellt. Der pH-Wert kann mit üblichen Aminen, wie z.B. Ammoniak, Triethylamin, Dimethylaminoethanol, N-Methylmorpholin und Aminomethylpropanol eingestellt werden.

15 Erfindungsgemäße Basislacke können mit wässrigen, konventionellen Lacken, Pulverklarlacken oder Pulverslurrylacken überlackiert werden.

20 Mit erfindungsgemäßen Basislacken können auch ohne Überlackierung mit einem transparenten Decklack qualitativ hochwertige Lackierungen hergestellt werden. Die so erhaltenen einschichtigen Lackierungen zeichnen sich insbesondere durch einen hohen Glanz, gute mechanisch-technologische Eigenschaften und hohe 25 Schwitzwasserbeständigkeit aus.

Erfindungsgemäße wässrige Lacke können auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden. Der Auftrag kann direkt erfolgen oder, wie in der Autoindustrie üblich, nach Aufbringen einer Elektrotauchgrundierung und eines Füllers. Die erfindungsgemäßen Lacke können durch Spritzen, Rakeln, Tauchen, Walzen, vorzugsweise durch elektrostatisches 25 und pneumatisches Spritzen appliziert werden.

5 In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Alle Angaben zu Prozenten und Teilen sind Gewichtsangaben, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

10 Beispiel 1: wässrige Dispersion der Bindemittelkomponente a)

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer und Rückflußkühler werden 173,3 g eines Polyesterdiols mit einem zahlen- mittleren Molekulargewicht von 1480 auf Basis einer Dimerfettsäure (Pripol^R 1013), Isophthalsäure und Hexandiol nach Zusatz 15 von 20,2 g Dimethylolpropionsäure und 7,2 g Trimethylolpropanmonoallylether in 43,3 g NMethylpyrrolidon und 78,5 g Methylethylketon gelöst. Nach Zugabe von 88,1 g Isophorondiisocyanat wird auf 80 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten bis der NCO-Gehalt 1,8 % beträgt. Nach Abkühlen auf 50 °C werden schnell hintereinander unter Rühren 14,4 g Triethylamin, 567,6 g entionisiertes 20 Wasser und 7,3 g Aminoethylethanolamin zugegeben. Anschließend wird die Temperatur auf 60 °C erhöht und das Methylethylketon im Vakuum abdestilliert. Die so erhaltene Polyurethandispersion weist einen Feststoffgehalt von 34 % und einen pH-Wert von 8,2 auf.

25 437,5 g dieser Polyurethandispersion werden mit 275,7 g entionisiertem Wasser verdünnt. Nach Erwärmen auf 85 °C wird eine Präemulsion aus 50,1 g Methylmethacrylat, 50,1 g Styrol, 37,5 g n-Butylacrylat, 37,5 g Hydroxyethylmethacrylat und 77,2 g der oben hergestellten Polyurethan- dispersion innerhalb von 2,5 Stunden unter Rühren zugegeben. Mit Beginn der Zugabe dieser Mischung 30 wird eine Lösung von 2,6 g t-Butylperethylhexanoat in 32,0 g Methoxypropanol

33

5 innerhalb von drei Stunden zugegeben. Anschließend wird so lange bei 85 °C gehalten bis die Monomeren vollständig abreagiert sind. Gegebenenfalls wird Initiator nachgegeben. Die so erhaltene Dispersion zeigt bei sehr geringem Koagulatanteil eine ausgezeichnete Stabilität bei einem Feststoffgehalt von 35 % und einem pH-Wert von 7,2.

10

Beispiel 2: wässrige Dispersion der Bindemittelkomponente b)

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler und zwei Zulaufgefäß 15 werden zu einer Mischung aus 77,6 g eines Polyesterdiols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 630 auf Basis Adipinsäure, Hexandiol und Neopentyl- glykol 9,3 g Neopentylglykol, 3,0 g Trimethylolpropan-monoallylether, 0,1 g Dibutylzinndilaurat, 110,2 g Methylisobutylketon und 63,5 g Isophorondiisocyanat gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 105 20 °C erhitzt. Bei einem NCO-Gehalt von 1,8 % werden 15,1 g Trimethylolpropan zu dem Reaktionsgemisch gegeben und die Reaktion weitergeführt bis keine Isocyanatgruppen mehr nachgewiesen werden können.

Bei einer Temperatur von 105 °C wird anschließend ein Gemisch aus 69,6 g n- 25 Butylacrylat, 69,6 g Methylmethacrylat, 16,6 g Hydroxyproyilmethacrylat und 13,0 g Acrylsäure innerhalb von drei Stunden zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Gleichzeitig werden 5,1 g t-Butylperoxyethylhexanoat gelöst in 42,8 g Methylisobutylketon innerhalb von 3,5 Stunden zudosiert.

34

5 Nach weiteren 2,5 Stunden bei 105 °C wird das Reaktions- gemisch auf 90 °C abgekühlt. Anschließend werden 10,6 g Dimethylethanolamin und 483,2 entionisiertes Wasser zugegeben.

10 Nach Entfernung des Methylisobutylketons im Vakuum erhält man eine stabile 42 %ige wässrige Dispersion mit einem pH-Wert von 7,9.

Beispiel 3: Uni-Wasserbasislack

15 200 g Bindemittelkomponente b) gemäß Beispiel 2 werden mit 4 g Surfynol^R 104 (2,4,7,9- Tetramethyl-5-decyn-4, 7-diol), 50 g entionisiertem Wasser, 40 g Butyldiglykol, 3 g eines handelsüblichen Entschäumers und 250 g eines Weißpigmentes (Titandioxid) im Dissolver 15 min lang bei 21 m/s vordispersiert und anschließend 30 min auf einer Perlühle bei max. 50 °C vermahlen.

20 Zu 547 g des oben beschriebenen Mahlgutes werden 250 g der Bindemittelkomponente a), 53 g eines handelsüblichen Melaminharzes, 30 g Butylglykol, 20 g Shellsol^R T (Kohlenwasserstoffgemisch, aliphatisch, im Bereich C11-C13 (Isoparaffine)), 20 g N-Methylpyrrolidon, 10 g 2-Ethylhexanol sowie 70 g entionisiertes Wasser unter Rühren hinzugefügt. Anschließend wird der pH-Wert des Basislackes mit Dimethylethanolamin auf 8,3 eingestellt.

5 Beispiel 4: Vergleich einer mittels des Lackes nach Beispiel 3 erhaltenen
35 Lackierung mit Lackierungen auf Basis jeweils nur einer der
Bindemittelkomponenten a) oder b)

10 Ein Lack gemäß Beispiel 3 wurde durch elektrostatisches Verspritzen auf ein
Substrat aus zinkphosphatiertem Karosserieblech, welches mit einem handelüblichen
Elektrotauchlack und einem handelsüblichen Füller beschichtet war, aufgetragen,
wobei eine Trockenfilmdicke von ca. 12 bis 30 μm erhalten wurde. Nach
kurzer Abdunstzeit wurde mit einem handelsüblichen Klarlack überlackiert und 30
min. bei 130 °C eingebrannt. Es wurde eine Lackierung mit gutem Verlauf
15 erhalten.

20 Auf der Basis der Bindemittelkomponenten a) und b) wurden korrespondierende
Lacke hergestellt. Hierzu wird im einzelnen auf die Literaturstellen DE 4010176
und DE P 4339870.7 verwiesen. Mit den so erhaltenen Lacken wurden jeweils
Lackierungen in der vorstehend beschriebenen Weise hergestellt.

25 Eine vergleichende Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der so erhaltenen
Lackierungen zeigte, daß eine mit einem erfindungsgemäßem Lack hergestellte
Lackierung eine beachtlich höhere Steinschlagfestigkeit (meßbar beispielsweise
mittels Beschuß mit 1000 g kantigem Hartgußstrahlmittel, 4-5mm Durchmesser, in
einem Erichsen Steinschlaggerät 508 nach VDA) aufweist als die
Vergleichslackierungen auf Basis von Lacken mit jeweils nur einer der
Bindemittelkomponenten a) oder b).

36

- 5 Ein wie oben lackiertes Blech wurde nochmals mit einem erfindungsgemäßen Lack nach Beispiel 3) und nach kurzer Abdunstzeit mit einem handelsüblichen Klarlack überlackiert und 30 min. bei 130 °C eingebrannt (high bake Reparatur) bzw. nach kurzer Abluftzeit mit einem handelsüblichen 2K Reparaturklarlack überlackiert und 40 min. bei 80 °C getrocknet (low bake Reparatur). Eine vergleichende
10 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der so erhaltenen Reparaturaufbauten zu Vergleichslackierungen auf Basis der Bindemittel a) bzw. b) allein zeigte ebenfalls eine deutlich bessere Haftung der mit dem erfindungsgemäßen Lack hergestellten Lackierung.

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Wässriger Lack, dadurch gekennzeichnet, daß er 5 - 95 Gew.-% (bezogen auf den gesamten Bindemittelgehalt) einer Bindemittelkomponente a) und 5 - 95 Gew.-% (bezogen auf den gesamten Bindemittelgehalt) einer Bindemittelkomponente b) enthält, wobei die Bindemittelkomponente a) erhältlich ist, indem in einer wässrigen Dispersion eines Polyurethanharzes, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 30.000 aufweist und im statistischen Mittel pro Molekül 0,05 bis 1,1 polymerisierbare Doppelbindungen enthält, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators oder einer Mischung aus wasserunlöslichen Initiatoren radikalisch polymerisiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polyurethanharz und dem ethylenisch ungesättigten Monomeren bzw. dem Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zwischen 1:10 und 10:1 liegt, und wobei die Bindemittelkomponente b) erhältlich ist, indem in einem organischen Lösemittel oder in einem Gemisch organischer Lösemittel
- 25 (A) ethylenisch ungesättigte Monomere oder ein Gemisch ethylenisch ungesättigter Monomere in Gegenwart
- (B) eines Polyurethanharzes, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 200 bis 30.000 aufweist und das im statistischen Mittel pro Molekül 0,05 bis 1,1 polymerisierbare Doppelbindungen enthält,

5 (B) eines Polyurethanharzes, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 200 bis 30.000 aufweist und das im statistischen Mittel pro Molekül 0,05 bis 1,1 polymerisierbare Doppelbindungen enthält,

10 polymerisiert werden und die so erhaltene Bindemittel- komponente b) in eine wässrige Dispersion überführt wird.

2. Wässriger Lack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz der Bindemittelkomponente a) Acrylat-, Methacrylat- und/oder 15 Allylethergruppen als polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Gruppen enthält.

3. Wässriger Lack nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch 20 gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz der Bindemittelkomponente a) anionisch ist und eine Säurezahl von 20 bis 60 aufweist.

4. Wässriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, 25 daß als ethylenisch ungesättigte Monomere der Bindemittelkomponente a) ein Gemisch aus

30 (i) 40 bis 100 Gew.-% eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure, der weder

Hydroxyl- noch Carboxylgruppen enthält oder eines Gemisches aus solchen Estern,

10 (ii) 0 bis 30 Gew.- % eines mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren.

15 (iii) 0 bis 10 Gew.- % eines mindestens eine Carboxylgruppe im Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren.

20 (iv) 0 bis 50 Gew.- % eines von (i), (ii) und (iii)
verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren
oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

(v) 0 bis 5 Gew.- % eines ethylenisch polyungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren.

25

eingesetzt werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (i), (ii), (iii), (iv) und (v) stets 100 Gew.-% ergibt.

30

40

5 5. Wässriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß das aus (A) und (B) hergestellte Polymer der Bindemittelkomponente b) eine
Säurezahl von 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 40, besonders bevorzugt 15 bis 30,
eine Hydroxylzahl von 0 bis 100, vorzugsweise 20 bis 80 und ein zahlenmittleres
Molekulargewicht von 2000 bis 20.000, vorzugsweise 5000 bis 12.000 aufweist.

10

15 6. Wässriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß das aus (A) und (B) hergestellte Polymer der Bindemittelkomponente b) einen
Polymolekularitätsindex $Q = M_W : M_n$ von 5 bis 90, bevorzugt 10 bis 30
aufweist.

20 7. Wässriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
daß das Polymer der Bindemittelkomponente b) erhältlich ist, indem die
Komponenten (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1,
vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1, besonders bevorzugt 1 : 1 eingesetzt werden.

25 8. Wässriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
daß als Komponente (B) der Bindemittelkomponente b) ein Polyurethanharz
eingesetzt wird, das polymerisierbare Doppelbindungen enthält, die durch Einbau
von Verbindungen, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung mindestens
noch zwei gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten, in die Moleküle
des Polyurethanharzes eingeführt worden sind.

30

9. Wäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) der Bindemittelkomponente b) ein Polyurethanharz eingesetzt wird, das Allylethergruppen als polymerisierbare Doppelbindungen enthält.

10. Wäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) der Bindemittelkomponente b) ein Polyurethanharz eingesetzt wird, das Trimethylolpropanmonoallylether eingebaut 15 enthält.

11. Wäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer der Bindemittelkomponente b) erhältlich ist, indem als Komponente (B) ein Polyurethanharz eingesetzt wird, das eine Säurezahl von 0 bis 2,0 aufweist.

12. Wäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer der Bindemittelkomponente b) erhältlich ist, indem als Komponente (B) ein Polyurethanharz eingesetzt wird, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 5000 aufweist und im statistischen Mittel pro Molekül 0,2 bis 0,9, bevorzugt 0,3 bis 0,7, polymerisierbare Doppelbindungen enthält.

13. Wässriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß er Pigmente, insbesondere Uni-Farbpigmente, enthält.

10 14. Verwendung eines wässrigen Lackes nach einem der Ansprüche 1 bis 13 als pigmentierter Basislack in einem Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung auf einer Substratoberfläche, wobei

(1) der Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird,

(2) aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Basislack ein Polymerfilm gebildet wird,

(3) auf der so erhaltenen Basislackschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Basislackschicht zusammen mit der Decklackschicht eingearbeitet wird.

15. Verwendung eines wässrigen Lackes nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur
25 Lackierung von Kraftfahrzeug- Karosserien oder Kraftfahrzeug-Karosserieteilen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 98/02952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C 09 D 151/08, C 08 F 283/00, B 05 D 1/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C 09 D, C 08 F, B 05 D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 91/15528 A1 (BASF LACK & FARBEN AG) 17 October 1991 (17.10.91), Claims.	1
A	Database WPIL on Questel, week 9347, London: Derwent Publications Ltd., AN 93- 374748; & JP, A, 05-279620, (DAINIPPON INK & CHEM. K.k.), Abstract. -----	1

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 1998 (26.08.98)

Date of mailing of the international search report

24 September 1998 (24.09.98)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/02952

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C 09 D 151/08, C 08 F 283/00, B 05 D 1/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK6

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C 09 D, C 08 F, B 05 D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 91/15528 A1 (BASF LACK & FARBEN AG) 17 Oktober 1991 (17.10.91), Ansprüche. --	1
A	Database WPIL on Questel, week 9347, London: Derwent Publications Ltd., AN 93-374748; & JP, A, 05-279620, (DAINIPPON INK & CHEM. K.K.), Zusammenfassung. ----	1

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche
26 August 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24.09.1998

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

PAMMINGER e.h.

ANHANG

zum internationalen Recherchenbericht über die internationale Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search Report to the International Patent Application No.

PCT/EP 98/02952 SAE 196439

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Diese Angaben dienen nur zur Unter-richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Office is in no way liable for these particulars which are given merely for the purpose of information.

ANNEXE

au rapport de recherche international relatif à la demande de brevet international n°

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents de brevets cités dans le rapport de recherche international visée ci-dessus. Les renseigne-ments fournis sont donnés à titre indica-tif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument "Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
WO A1 9115528	17-10-91	AT E 110749 BR A 9106292 DE A1 4010176 DE CO 59102754 DK T3 59011928 EP A1 521928 EP B1 521928 ES T3 2064086 JP T2 5501124 JP B4 7033490 US A 5334420	15-09-94 13-04-93 02-10-91 06-10-94 09-01-95 13-01-95 31-08-94 16-01-95 04-03-95 12-04-95 02-08-94
JP A2 5279620	26-10-93	keine - none - rien	